

# Inconel 600 和 Inconel 690 合金在模拟压水堆一回路水环境中生成的氧化膜特征研究

汪峰<sup>1,2</sup> Thomas M Devine<sup>3</sup>

1. 国核(北京)科学技术研究院核电燃料与材料研究所 北京 100029;

2. 国家能源核级锆材研发中心 北京 100029;

3. 加州大学伯克利分校材料科学与工程系 CA 94720

**摘要:**利用原位表面增强型拉曼光谱(SERS)研究了Inconel 600合金和Inconel 690合金在高温高压水环境中生成的氧化膜特征。结果表明,Inconel 600合金氧化膜的内层为薄且连续的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,外层为非连续分布的 $\text{FeCr}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 晶粒。Inconel 690合金腐蚀氧化膜由单一连续的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 构成。从两个方面分析了本文SERS结果与他人研究成果之间的差异。一是合金在腐蚀的早期阶段形成 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 内层,随着时间增加,转变成热力学稳定的富铬尖晶石;二是由不锈钢材料制成的高压釜和回路管道,溶液中含有大量的 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}$ ,导致氧化膜中尖晶石相的生成。提出了合金氧化膜与腐蚀时间以及高压釜(含管道回路)材质都存在一定的关联性。

**关键词:**Inconel 600合金 Inconel 690合金 氧化膜 模拟压水堆一回路

中图分类号: TG172.82 文献标识码: A 文章编号: 1002-6495(2015)04-0339-06

## Oxide Films Formed on Inconel 600 and Inconel 690 in Simulated PWR Primary Water Environment

WANG Feng<sup>1,2</sup>, Thomas M Devine<sup>3</sup>

1. Division of Nuclear Materials and Fuel, State Nuclear Power Research Institute, Beijing 100029, China;

2. National Energy R&D Center of Nuclear Grade Zirconium Materials, Beijing 100029, China;

3. Department of Material Science and Engineering, University of California, Berkeley, CA 94720, USA

**Abstract:** In this paper, we have investigated the surface films formed on Inconel 600 and Inconel 690 in high-temperature and high-pressure water by using surface enhanced Raman spectroscopy. The inner layer of the surface film on Inconel 600 is a thin continuous  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layer, and the outer layer is composed of discrete  $\text{FeCr}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  particles. The surface film on Inconel 690 is consisted of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  solely. There are at least two possible explanations for the discrepancies in the identities of the surface oxides as found in the present SERS study versus those reported by other researchers. First, there is a significant difference in the time of corrosion. Second, it might also be explained by differences in the concentrations of aqueous metal cations. In this paper, the correlation between surface films with the corrosion time, materials of construction for the autoclaves and water loops is discussed.

定稿日期: 2015-02-13

作者简介: 汪峰,男,1977年生,博士

通讯作者: 汪峰, E-mail: wangfeng7@snptc.com.cn, 研究方向为核电材料腐蚀

DOI: 10.11903/1002.6495.2015.018

**Key words:** Inconel 600, Inconel 690, oxide film, simulated PWR PW

## 1 前言

Inconel 600 合金和 Inconel 690 合金在压水堆一回路环境中生成的表面氧化膜为双层结构<sup>[1-5]</sup>。氧化膜的内层较薄且为连续结构;氧化膜的外层较厚,由较大的晶粒组成,由于这些晶粒的生成速率不同,因此氧化膜外层呈现无规则的形状。

Machet 等<sup>[1]</sup>测定了 Inconel 600 合金在 325 °C 水中腐蚀 0.4~8.2 min 生成的氧化膜厚度。腐蚀时间为 0.4~4 min 时,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜厚度约为 1 nm, 在表面形成了一个连续的氧化层。腐蚀 8 min 时,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜厚度为 2 nm。当腐蚀时间很长时 (1000 h),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜的厚度可达 10 nm<sup>[2]</sup>。简言之, Machet 等<sup>[1]</sup>发现  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  为一个薄的、结构紧凑、分布连续的一层氧化膜, 并认为该氧化层有效阻止了合金被进一步腐蚀。Inconel 600 合金氧化膜的外层为贫 Cr 尖晶石结构。Combrade 等<sup>[3]</sup>证实了氧化膜外层由小晶粒 (Fe, Ni)(Fe, Cr) $_2\text{O}_4$  和大晶粒 (Ni, Fe)Fe $_2\text{O}_4$  所组成, 小晶粒尺寸约为 50 nm, 大晶粒尺寸在 300~700 nm 范围内<sup>[3]</sup>。Panter 等<sup>[6]</sup>认为较大的晶粒为 NiFe $_2\text{O}_4$ , 较小的晶粒为 Ni(Cr, Fe) $_2\text{O}_4$ 。Kim<sup>[7]</sup>则认为外层的尖晶石氧化物为 (Ni, Fe)Cr $_2\text{O}_4$ 。由 Inconel 600 合金在压水堆一回路水环境中形成氧化膜的报道可知<sup>[1,3,6-9]</sup>: 表面氧化膜分成内外两层, 氧化膜内层为富 Cr 的尖晶石氧化物; 氧化膜外层包含大尺寸晶粒 NiFe $_2\text{O}_4$  (约几百纳米) 以及小尺寸晶粒 (Ni, Fe)(Cr, Fe) $_2\text{O}_4$  (Cr 含量远小于氧化膜内层)。

Inconel 690 合金在模拟压水堆一回路水中生成表面氧化物的成份分析结果表明<sup>[3,4,10,11]</sup>: 氧化膜内层的铬含量为外层的 2.5 倍; 外层的 Fe 含量是内层的 2.7 倍; 外层的镍含量约是内层的 1.5 倍。根据 Sennour 的透射电镜 (TEM) 观察分析结果可知<sup>[4,12]</sup>, Inconel 690 合金氧化膜的内层含有两相, 其中的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  相为直径约 10 nm 的离散分布的颗粒, 另一相为 (Ni, Fe)Cr $_2\text{O}_4$ , Inconel 690 氧化膜的外层为 NiFe $_2\text{O}_4$  尖晶石结构。

目前, 关于高温高压水中 Inconel 600 合金与 Inconel 690 合金的腐蚀研究, 主要集中在非原位的表征手段<sup>[13,14]</sup>。在非原位表征中, 由于样品需要经过降温、移出高压釜外、空气暴露等过程, 氧化膜可能已经发生了变化, 给实验结果带来一定的误差。本文采用原位表面增强型拉曼光谱方法研究了 Inconel 600 合金与 Inconel 690 合金在高温高压水溶液中的腐蚀氧化膜, 并对实验结果进行了分析与讨论。

## 2 实验方法

高温高压水回路管道材料、接头材料均为钛合金。高压釜也由钛合金制成。高压釜通过电加热棒加热, 工作温度 (320±1) °C, 釜内温度由热电偶测得。在水溶液进入高压釜之前, 先通过热交换器和预热器进行加温预热, 避免了水在进入高压釜时出现较大的温差。釜内的压力保持在 15 MPa 左右, 模拟压水堆一回路工况压力条件。高压釜带有透明的观测窗口, 窗口材料选择单晶宝石, 它具有较好的抗高温高压水腐蚀性能, 为防止高温时窗口破裂, 密封釜盖时, 需要尽量减小应力。实验回路用水由超纯水制造系统产生, 水溶液中含有 1200 mg/kg  $\text{H}_3\text{BO}_3$  和 2 mg/kg LiOH, 回路中水流速度控制在 15 L/h 左右。溶液中所通的气体为 96% 的  $\text{N}_2$  与 4% 的  $\text{H}_2$  的混合气体, 根据 EPRI Chem WORKS™ pH Calculator 的计算结果, 320 °C 条件下水溶液的 pH 值为 7.2。

电化学实验采用 Potentiostats Reference 600 电化学工作站。参比电极选用金属铂, 表面积 1.2 cm<sup>2</sup>; 对电极也选用金属铂, 表面积 1.2 cm<sup>2</sup>; 工作电极为实验样品。溶液中所通入的气体为  $\text{N}_2$  与  $\text{H}_2$  的混合气体。处于平衡态时, 参比电极附近所发生的电化学反应为  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ , 平衡电位  $\Delta\phi_e$  由能斯特方程计算得出:

$$\Delta\phi_e = \Delta\phi_e^0 - \frac{RT}{ZF} \ln \frac{p_{\text{H}_2}}{[\text{H}^+]^2}$$

其中,  $\Delta\phi_e$  是标准状态下的电势,  $R$  为气体常数,  $F$  为法拉第常数,  $T$  为绝对温度,  $[\text{H}^+]$  为  $\text{H}^+$  浓度,  $p_{\text{H}_2}$  为  $\text{H}_2$  偏压,  $Z$  为电极反应中电子转移数。

拉曼表征系统的激光器波长为 632.8 nm (Spectra-physics Model 127)。激光光源先后经过激子过滤器、介电反射镜和聚光镜, 入射至高压釜内的样品上, 散射光被聚光镜收集并转换成平行光束, 经过一个全息超级切口过滤器 (Kaiser Optical Systems, Inc. HSNF-632.8-2.5), 弹性散射光被去除。光谱仪的衍射光栅精度为 1200 格/mm, 有效带宽 4.2 cm<sup>-1</sup>。CCD 照相仪经液氮冷却, 温度维持在 140 K 左右, 拉曼光谱测量的曝光时间约为 50 s。为了增强拉曼散射信号, 样品表面通过电化学方法沉积一层金纳米颗粒, 电化学溶液为 0.5 mmol/L  $\text{AuCl}_3$ , 参比电极为标准甘汞电极, 对电极为铂金, 面积 6.25 cm<sup>2</sup>, 电化学沉积设备为 EG&G Model 173 (Princeton Applied Research), 金颗粒的大小控制在 50 nm 左右, 详细的制备方法见参考文献<sup>[15,16]</sup>。在入射激光时变电磁场的

作用下,金纳米颗粒的表面附近会产生激子,当表面激子与入射激光产生耦合时,拉曼光谱强度增大大约  $10^6$  倍。

试样分别取 Inconel 600 合金 (Ni-balance, Cr 15%, Fe 8%)、Inconel 690 合金 (Ni-balance, Cr 30%, Fe 8%) 块状材料,经抛光清洗、表面沉积一层金纳米颗粒后载入高压釜。高压釜通水后,加压至 15 MPa,水溶液从室温缓慢加热至 320  $^{\circ}\text{C}$ ,平均加热速率为 1  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。升温过程中样品所加电压为 -1.8 V (vs SHE),以去除样品表面形成的氧化物。温度稳定在 320  $^{\circ}\text{C}$  的状态下,对样品施加极化电压 -0.65 V (vs SHE),10 min 后测量拉曼光谱。

拉曼测量结果中有一个强的背景,为了能够清晰揭示出表面氧化膜的拉曼峰特征,背景成分需要去除掉。氧化膜的拉曼峰主要位于 400~700  $\text{cm}^{-1}$  范围内,可以采用一条斜线作为去除背景的近似基准线<sup>[17]</sup>。然后采用 Origin<sup>TM</sup> 软件对已去除背景的拉曼光谱进行曲线拟合,获得峰位、峰高、峰宽、峰积分面积等数据。

### 3 结果与讨论

图 1 是 Inconel 600 合金样品表面增强型拉曼光谱 (SERS) 测量结果。拉曼光谱中存在 5 个峰,分别位于 450, 540, 610, 670 和 880  $\text{cm}^{-1}$  处。450  $\text{cm}^{-1}$  峰来自于高压釜宝石窗口的拉曼散射<sup>[18]</sup>。880  $\text{cm}^{-1}$  峰对应于高温高压水中硼离子的  $A_1$  对称振动模式<sup>[19,20]</sup>,实验证实,880  $\text{cm}^{-1}$  拉曼峰强度与峰位并不随样品所加电压的变化而变化,说明 880  $\text{cm}^{-1}$  拉曼峰不是来自吸附于样品表面的  $\text{B}^{3+}$ ,而是对应于溶解在水溶液中的  $\text{B}^{3+}$ 。540  $\text{cm}^{-1}$  拉曼峰可能归因于  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、 $\text{CrOOH}$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,它们在 530~580  $\text{cm}^{-1}$  之间都有 1 个强的拉曼振动模式<sup>[21]</sup>。 $\text{Cr}(\text{OH})_3$  的强拉曼峰在 525、530  $\text{cm}^{-1}$ ,其弱拉曼峰位于 480~500  $\text{cm}^{-1}$  之间, $\text{Cr}(\text{OH})_3$  在 610  $\text{cm}^{-1}$  附近无拉曼峰,因此,610  $\text{cm}^{-1}$  峰的出现表明 Inconel 600 合金的表面氧化膜不是  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ <sup>[22]</sup>。 $\text{CrOOH}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  具有相似的晶体结构和相近的拉曼光谱。 $\text{CrOOH}$  的主要拉曼峰位于 525 和 610  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[23]</sup>, $\text{Cr}_2\text{O}_3$  两个主要拉曼峰位于 550 和 610  $\text{cm}^{-1}$ ,表明  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  的拉曼峰位与实验测量结果更加吻合一些。因此,可将拉曼光谱中的 540  $\text{cm}^{-1}$  峰和 610  $\text{cm}^{-1}$  峰赋予  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。氧化膜的拉曼光谱中存在一个 670  $\text{cm}^{-1}$  峰。尖晶石的拉曼光谱含有几个典型峰,其中最强的拉曼峰位于 670  $\text{cm}^{-1}$  处 ( $A_{1g}$  振动模式)<sup>[24,25]</sup>,因此,可将 670  $\text{cm}^{-1}$  峰赋予合金表面生成的尖晶石结构。尖晶石腐蚀产物可能存在的几种形式为  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  和  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ,我们测量了 Ni-10Cr 和 Ni-20Cr

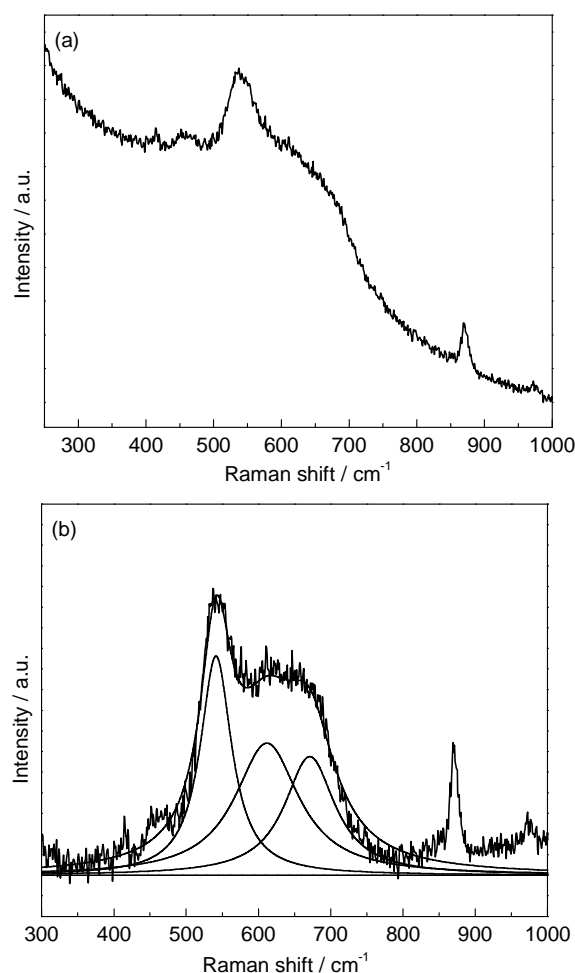


图 1 电位  $E = -0.65$  V 时 Inconel 600 合金的拉曼光谱及背景去除和光谱拟合后的结果

Fig.1 SERS for Inconel 600 at  $E = -0.65$  V (a) and after background subtraction and peak fitting (b)

二元合金表面生成氧化膜的拉曼光谱,拉曼光谱中只出现了 540 和 610  $\text{cm}^{-1}$  峰,没有 670  $\text{cm}^{-1}$  峰,因此,表面氧化膜中的尖晶石成份可以判定为  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  或  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 。Inconel 600 合金腐蚀氧化膜的结构如图 2 所示。氧化膜的内层为薄且连续的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  保护膜,外层为非连续分布的  $\text{FeCr}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  晶粒。

图 3 为 Inconel 690 合金样品的 SERS 光谱测量结果。拉曼光谱中存在 4 个峰,分别位于 450, 540, 610 和 880  $\text{cm}^{-1}$  处。拉曼光谱中出现了较强的 540  $\text{cm}^{-1}$  峰和较弱的 610  $\text{cm}^{-1}$  峰,由上述讨论可知,540 和 610  $\text{cm}^{-1}$  峰归因于合金表面生成的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  氧化膜。拉曼光谱中没有观察到 670  $\text{cm}^{-1}$  峰的出现,说明 Inconel 690 合金腐蚀氧化膜中不含尖晶石成份,只存在  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。图 4 是 Inconel 690 合金腐蚀氧化膜的结构示意图。氧化膜由单一连续的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  构成,不含尖晶石氧化物。

可以发现,本文有关 Inconel 600 合金以及 Inco-



nel 690 合金的 SERS 测量结果与其他研究者所报道的结果存在较大不同。原因可能有两个方面:一是在腐蚀实验的时间上有较大区别;二是所采用的高

压釜材料、高温高压水回路材料不同。

与其他研究者的实验相比,本文中的腐蚀实验时间较短(约 10 min),而他人的腐蚀实验时间为 48 h 或以上。随着时间的增加,Inconel 600 合金和 Inconel 690 合金氧化膜的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  内层有可能逐步转变成热力学稳定的富铬尖晶石相。Machet 等<sup>[1]</sup>的腐蚀实验时间为 0.4~8 min,发现 Inconel 600 合金的内层氧化物为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。因此,可以判定,合金在腐蚀的早期阶段会形成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  内层。Combrade 等<sup>[3]</sup>报道称在合金与尖晶石之间存在很薄的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层,内层  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  随着时间增加逐渐转变成富铬尖晶石相,这与我们的观点相符合。可以看出,Machet 的研究结果、本文的观点、以及 Combrade 等<sup>[3]</sup>的长时间腐蚀实验结论是统一的,即:由于动力学原因(铬比铁具有更快的腐蚀速率),Inconel 600 合金和 Inconel 690 合金表面在短时间内首先生成  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,长时间腐蚀状态下, $\text{Cr}_2\text{O}_3$  转变成热力学稳定的富铬尖晶石。因此,通过将本文的结果与其他研究者的成果相比较,可以得出的基本观点是:Inconel 600 合金和 Inconel 690 合金高温高压水腐蚀生成的氧化膜中,最初存在连续  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  内层,但随着腐蚀时间的延长, $\text{Cr}_2\text{O}_3$  层的含量在逐渐减少直至  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  消失。

在绝大多数的研究工作中,高压釜以及高温高压水回路均为不锈钢材料制成。因此,水中含有大量的  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ ,在化学势及静电力的作用下,溶液中的金属离子会吸附在氧化膜的表面。James 和 Healy 的研究表明,可水解的阳离子,如  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$ ,能够吸附在金属氧化膜表面并以氧化物的形式析出<sup>[26]</sup>。因此,在不锈钢材料制成的高压釜和高温高压水回路中,溶液中饱和的阳离子  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  可以在金属氧化膜的表面吸附并析出,导致氧化膜中尖晶石的生成。

在本文的研究中,高压釜以及高温高压水回路全部使用钛合金 ( $\text{Ti} > 99.2\%$ ) 制成。从理论上讲,溶液中  $\text{Ti}^{4+}$  也有可能对 Inconel 600 合金和 Inconel 690 合金表面氧化膜的化学成份造成影响。然而,Mintz 和 Devine<sup>[27]</sup>采用俄歇电子能谱 (AES) 研究了 Inconel 600 合金在“全钛制造”系统中生成的氧化膜,没有检测到 Ti 成份。Ti 具有良好的耐腐蚀性并形成稳定的  $\text{TiO}_2$  保护薄膜,水溶液中的钛离子含量很少,难以在 Inconel 600 合金和 Inconel 690 合金氧化膜表面吸附,因此,不会对合金氧化膜的成份造成影响。关于  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  对于 Inconel 合金氧化膜外层化学成份的影响已经有所报道。本文是首次采用原位光谱方法研究了  $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  对 Inconel 600 合金和 Inconel 690 合金内层氧化膜的影响。因为内层氧化

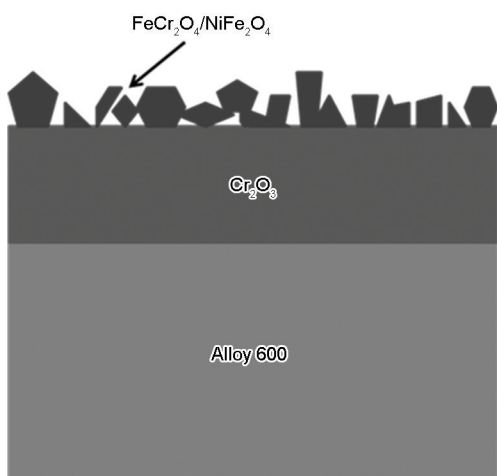


图2 Inconel 600 合金氧化膜的结构示意图

Fig.2 Schematic cross-section of oxide films formed on Inconel 600

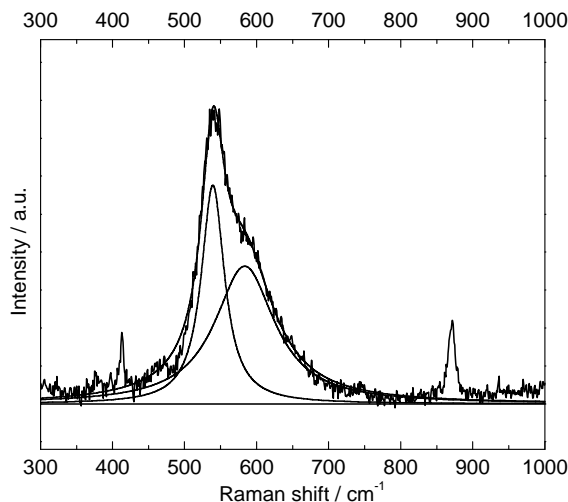


图3 电位  $E = -0.65$  V 时 Inconel 690 合金的拉曼光谱

Fig.3 SERS for Inconel 690 at  $E = -0.65$  V

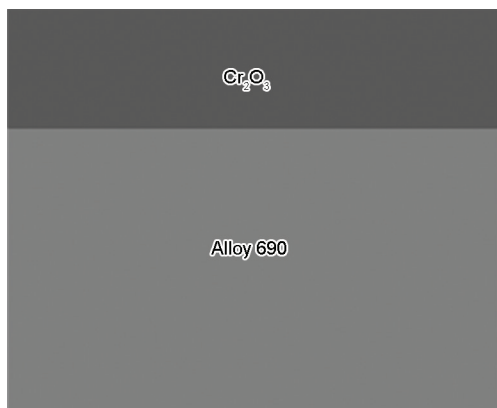


图4 Inconel 690 合金氧化膜的结构示意图

Fig.4 Schematic cross-section of oxide film formed on Inconel 690

膜对于合金的耐腐蚀能力往往起到关键性作用,所以研究溶液中阳离子对内层氧化膜成份及其结构的影响具有十分重要的意义。

值得指出的是,在 Machet 等<sup>[1]</sup>的研究中,320 °C 水中腐蚀 0.4~8 min 的氧化膜内层为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 所用的高压釜材料也为钛合金(虽然水箱由不锈钢材料制成),与本文的工作一致,并且腐蚀时间也很短,所得的氧化膜内层与本文结果相同(均为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )。而其他绝大多数研究由于采用的高压釜为不锈钢材料或腐蚀时间长,得到的氧化膜内层为富铬尖晶石。

#### 4 结论

Inconel 600 合金和 Inconel 690 合金在高温高压水 ( $T=320\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p=15\text{ MPa}$ ) 中生成的氧化膜特征(腐蚀时间 10 min),高温高压水实验回路及高压釜均由钛合金制成。Inconel 600 合金腐蚀氧化膜的原位拉曼光谱结果存在 3 个峰,分别位于  $540, 610$  和  $670\text{ cm}^{-1}$  处,  $540$  和  $610\text{ cm}^{-1}$  对应于  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $670\text{ cm}^{-1}$  峰对应于尖晶石氧化物。因此, Inconel 600 合金氧化膜的内层为薄且连续的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , 外层为非连续分布的  $\text{FeCr}_2\text{O}_4/\text{NiFe}_2\text{O}_4$  晶粒。Inconel 690 合金的 SERS 光谱测量结果只存在  $540$  和  $610\text{ cm}^{-1}$  峰,表明其腐蚀氧化膜由单一连续的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  构成。随着腐蚀时间的增加, Inconel 600 合金和 Inconel 690 合金氧化膜的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  内层逐步转变成热力学稳定的富铬尖晶石相。

分析比较了不同材质制成的实验装置对样品氧化膜的影响,在不锈钢材料制成的高压釜和高温高压水回路中,溶液中饱和的阳离子  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  在金属氧化膜的表面吸附并析出,导致氧化膜中出现尖晶石相;而在钛合金制成的高压釜中, Inconel 600 合金和 Inconel 690 合金氧化膜的内层为  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。

#### 参考文献

- [1] Machet A, Galtayries A, Zanna S, et al. XPS and STM study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy [J]. *Electrochim. Acta*, 2004, 49(22/23): 3957
- [2] Ovanessian B T, Deleume J, Cloué J M, et al. Kinetic study of the low temperature internal oxidation of nickel based model alloys exposed to PWR primary water [J]. *Mater. Sci. Forum*, 2008, 595-598: 449
- [3] Combrade P, Scott P M, Foucault M, et al. Oxidation of Ni base alloys in PWR water: oxide layers and associated damage to the base metal [A]. *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors* [C]. Slat Lake City: TMS, 2005: 883
- [4] Sennour M, Marchetti L, Perrin S, et al. Characterization of the oxide films formed at the surface of Ni-base alloys in pressurized water reactors primary coolant by transmission electron microscopy

- [J]. *Mater. Sci. Forum*, 2008, 595-598: 539
- [5] Huang F, Wang J Q, Han E-H, et al. Microstructural characteristics of the oxide films formed on Alloy 690 TT in pure and primary water at 325 °C [J]. *Corros. Sci.*, 2013, 76: 52
- [6] Panter J, Viguier B, Cloue J M, et al. Influence of oxide films on primary water stress corrosion cracking initiation of alloy 600 [J]. *Nuclear Mater.*, 2006, 348(1/2): 213
- [7] Kim J H, Hwang II S. In-situ Raman spectroscopic study of oxide films on Alloy 600 in simulated PWR water [A]. *Eleventh International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems- Water Reactors* [C]. Stevenson: ANS, 2003: 51
- [8] Ziemniak S E, Hanson M. Corrosion behavior of NiCrFe Alloy 600 in high temperature, hydrogenated water [J]. *Corros. Sci.*, 2006, 48(2): 498
- [9] Terachi T, Totsuka N, Yamada T, et al. Influence of dissolved Hydrogen on structure of oxide film on Alloy 600 formed in primary water of pressurized water reactors [J]. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 2003, 40(7): 509
- [10] Delabrouille F, Legras L, Vaillant F, et al. Effect of the chromium content and strain on the corrosion of nickel based alloys in primary water of pressurized water reactors [A]. *Proceedings of the 12<sup>th</sup> International Conference on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power System-Water Reactors* [C]. Slat Lake City: TMS, 2005: 903
- [11] Carrette F, Lafont M C, Chatainier G, et al. Analysis and TEM examination of corrosion scales grown on Alloy 690 exposed to pressurized water at 325 °C [J]. *Surf. Int. Anal.*, 2002, 34: 135
- [12] Sennour M, Marchetti L, Martin F, et al. A detailed TEM and SEM study of Ni-base alloys oxide scales formed in primary conditions of pressurized water reactor [J]. *J. Nucl. Mater.*, 2010, 402: 147
- [13] Lu Z P, Shoji T, Yamazaki S. Characterization of microstructure, local deformation and microchemistry in Alloy 600 heat-affected zone and stress corrosion cracking in high temperature water [J]. *Corros. Sci.*, 2012, 58: 211
- [14] Li X H, Wang J Q, Han E-H. Corrosion behavior for Alloy 690 and Alloy 800 tubes in simulated primary water [J]. *Corros. Sci.*, 2013, 67: 169
- [15] Kumai C S, Devine T M. Influence of oxygen concentration of 288 °C water and alloy composition on the films formed on Fe-Ni-Cr alloys [J]. *Corrosion*, 2007, 63(12): 1101
- [16] Kumai C S, Devine T M. Oxidation of iron in 288 °C, oxygen-containing water [J]. *Corrosion*, 2005, 61(3): 201
- [17] Nakamura K, Era S, Ozaki Y, et al. Conformational changes in seventeen cystine disulfide bridges of bovine serum albumin proved by Raman spectroscopy [J]. *FEBS Lett.*, 1997, 417(3): 375
- [18] Kadleikova M, Breza J, Vesely M, et al. Raman spectra of synthetic sapphire [J]. *Microelectr. J.*, 2001, 32(12): 955
- [19] Wang F, Harrington S, Devine T M. *In situ* investigation of the passive films formed on chromium in aqueous (pH=8.4) borate buffer and aqueous chloride solutions [J]. *ECS. Trans.*, 2007, 3(31): 39
- [20] Oblonsky L J, Devine T M. A surface enhanced Raman spectroscopic study of the passive films formed in borate buffer on iron,

- nickel, chromium and stainless steel [J]. Corros. Sci., 1995, 37(1): 17
- [21] Wang F, Devine T M. In-situ surface enhanced Raman spectroscopy investigation of surface film formed on nickel and chromium in high-temperature and high-pressure water [J]. Atomic Energy Sci. Technol., 2013, 47(Suppl.): 7
- [22] Melendres C A, Pankuch M, Li Y S, et al. Surface enhanced Raman spectroelectrochemical studies of the corrosion films on iron and chromium in aqueous solution environments [J]. Electrochim. Acta, 1992, 37(15): 2747
- [23] Snyder R G, Ibers J A. O-H-O and O-D-O potential energy curves for chromous acid [J]. J. Chem. Phys., 1962, 36(6): 1356
- [24] Farrow R L, Benner R E, Nagelberg A S, et al. Characterization of surface oxides by Raman spectroscopy [J]. Thin Solid Films, 1980, 73(2): 353
- [25] Chen M, Shu J F, Xie X D, et al. Natural  $\text{CaTi}_2\text{O}_6$ -structured  $\text{Fe-Cr}_2\text{O}_4$  polymorph in the Suizhou meteorite and its significance in mantle mineralogy [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2003, 67(20): 3937
- [26] James R O, Healy T W. Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface [J]. J. Colloid Int. Sci., 1972, 40(1): 42
- [27] Mintz T S, Devine T M. Influence of surface films on the susceptibility of Inconel 600 to stress corrosion cracking [J]. Key Eng. Mater., 2004, 261-263: 875

## 欢迎订阅 2016 年《金属学报》

《金属学报》创刊于 1956 年,是由中国金属学会主办、中国科学院金属研究所承办的材料冶金领域的学术性期刊,是我国材料冶金领域创刊最早的期刊之一,刊登冶金科技和材料科学与工程方面具有创新性、高水平和有重要意义的原始学术论文以及反映学科发展状况的综述和信息性文章。《金属学报》被 SCI, EI, CA, SA, JICST 和 AJ 等国际六大检索系统全部收录。

《金属学报》2013 年入选国家新闻出版广电总局“百强科技期刊”称号;2012 年荣获“中国最具国际影响力学术期刊称号”;2009 年荣获“新中国 60 年有影响力的期刊”称号;2008 年荣获首届出版政府奖(出版单位奖),是唯一获奖的科技期刊编辑部;历年来囊括了历届国家最高级的期刊奖励。

欢迎广大从事金属及相关材料的基础研究和应用研究的科研人员、从事材料工程设计与制造的工程技术人员、高等院校和科研院所的师生和领导订阅。

《金属学报》为月刊,国内定价:128 元/本,全年 1536 元。邮发代号:2-361。请您在邮局《全国报刊目录》查找,在邮局未订到者,可与编辑部联系补订,订单函索即寄。电汇或从邮局汇款给编辑部即可。